

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040231

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/16
C08K 3/16
C08K 3/28
C08K 3/30
C08K 5/00
C08L 63/00
C08L101/02
C08L101/14
// C09D157/00
C09J157/00
D06M 15/333

(21)Application number : 11-220415

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1999

(72)Inventor : TANIMOTO SEIJI
FUJIWARA NAOKI

(54) AQUEOUS EMULSION COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in both water resistance and low-temperature leaving stability, by including an aqueous emulsion having respectively specific dispersant and dispersoid and a specific waterproofing agent.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) an aqueous emulsion wherein a vinyl alcohol-based polymer having a saponification degree of ≥ 95 mol% and containing 1 to 20 mol% of a, ≤ 4 C α -olefin unit in the molecule and a 2nd vinyl alcohol-based polymer containing carboxyl group in the molecule are used as dispersants, and a polymer having monomeric unit(s) consisting of ethylenically unsaturated monomer and/or a diene-based monomer is used as a dispersoid and (B) a waterproofing agent which is at least one kind selected from an epoxy compound, an amino group-containing aqueous resin, an aluminum compound and a titanium compound, wherein the compounding weight ratio (solid weight ratio) of the component A to the component B is (99.9:0.1) to (50:50), preferably (99.8:0.2) to (70:30).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USP)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40231

(P2001-40231A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|--------------------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 8 L 101/16 | | C 0 8 L 101/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/16 | | C 0 8 K 3/16 | 4 J 0 3 8 |
| 3/28 | | 3/28 | 4 J 0 4 0 |
| 3/30 | | 3/30 | 4 L 0 3 3 |
| 5/00 | | 5/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-220415

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 谷本 征司

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 藤原 直樹

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョン組成物

(57) 【要約】

【課題】 放置粘度安定性および耐水性に優れた水性エマルジョンを得ること。

【解決手段】 分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有し、けん化度95モル%以上のビニルアルコール系重合体(A)および分子内にカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体(B)を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を含有する重合体を分散質とする水性エマルジョンおよびエポキシ化合物、アミノ基含有水性樹脂、アルミニウム化合物およびチタン化合物から選ばれる少なくとも一種の耐水化剤からなる水性エマルジョン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～20モル%含有し、けん化度95モル%以上のビニルアルコール系重合体(A)および分子内にカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体(B)を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を含有する重合体を分散質とする水性エマルジョンおよびエポキシ化合物、アミノ基含有水性樹脂、アルミニウム化合物およびチタン化合物から選ばれる少なくとも一種の耐

水化剤からなる水性エマルジョン組成物。

【請求項2】 炭素数4以下の α -オレフィン単位がエチレン単位である請求項1記載の水性エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性エマルジョン組成物に関し、詳しくは、 α -オレフィン単位を有するビニルアルコール系重合体およびカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンとエポキシ化合物、アミノ基含有水性樹脂などの耐水化剤からなる水性エマルジョン組成物に関する。さらに詳細には、耐水性および放置安定性に優れる水性エマルジョン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイドとして広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られるビニルエステル系水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。このような水性エマルジョンは、PVA系重合体のけん化度を調整することにより、一般的に粘度が低く、ニュートニアン流動に近い粘性を有し、比較的耐水性の良好なものから、一般的に粘度が高く、比較的エマルジョン粘度の温度依存性が小さいものが得られることから、種々の用途に賞用されてきた。しかしながら、該水性エマルジョンのあるものは、流動性（高速塗工性）が不足している、また耐水性が悪い、エマルジョン粘度の温度依存性が大きい、低温時のエマルジョン粘度の上昇が著しいなどの欠点を有しており、これらの性質は乳化重合に用いたPVA系重合体に依るところが大であることが知られている。

【0003】すなわち、乳化重合用分散剤としてのPVA系重合体は、一般的には鹸化度98モル%程度のいわ

ゆる”完全鹸化PVA”と鹸化度88モル%程度の”部分鹸化PVA”があり、前者を使用した場合、比較的耐水性および流動性（高速塗工性）は良好なものの、低温放置時のエマルジョン粘度の上昇が著しく、ゲル化し易いという欠点がある。他方、後者のPVA系重合体を使用した場合、エマルジョンの低温時の粘度上昇やゲル化性向は改善されるものの耐水性に劣る欠点を有している。このような欠点を改良するために、両者のPVA系重合体の併用、両者の中間的な鹸化度のPVA系重合体の使用等が行われているが、耐水性、エマルジョン粘度の低温放置安定性を同時に満足することはできなかった。そこで、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体が提案され、耐水性と低温放置安定性が大幅に改善された。しかしながら、エチレン単位を有していても、いわゆる完全鹸化PVAであるが故に、乳化重合安定性の観点からは、部分鹸化PVAにおとるため、多量のエチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体を分散剤として用いねばならない。また、多量のビニルアルコール系重合体を使用するために、耐水性と低温放置安定性の両者を完全に満足することができないのが現状であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで耐水性、低温放置安定性の両者に優れる水性エマルジョン組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する水性エマルジョン組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～20モル%含有し、けん化度95モル%以上のビニルアルコール系重合体(A)およびカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体(B)を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を含有する重合体を分散質とする水性エマルジョン、およびエポキシ化合物、アミノ基含有水性樹脂、アルミニウム化合物およびチタン化合物から選ばれる少なくとも一種の耐水化剤からなる水性エマルジョン組成物が目的を満足するものであることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の水性エマルジョン組成物に用いる水性エマルジョンの分散剤として用いられる分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～20モル%含有し、けん化度95モル%以上のビニルアルコール系重合体(A)は、ビニルエステルと炭素数4以下の α -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソ

ブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好適である。

【0007】また、カルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体(B)は、公知の方法(特公昭60-31844など)により、ビニルエステルとカルボキシル基を有する単量体との共重合体をけん化することにより得ることができる。該重合体のカルボキシル基含有量は特に制限されないが、通常0.1~20モル%、好ましくは0.2~15モル%、より好ましくは0.25~10モル%のものが用いられる。ここでカルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸などが例示されるが、このうちジカルボン酸およびその無水物が好適である。

【0008】ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。

【0009】炭素数4以下の α -オレフィン単位の含有量としては、1~20モル%であることが必要であり、好ましくは3~15%、さらに好ましくは5~10%である。炭素数4以下の α -オレフィン単位の含有量が1モル%未満の場合には、上述の耐水性と低温放置安定性を同時に満足する水性エマルジョンが得られず、20モル%を超える場合には、水溶性が低下し、安定な水性エマルジョンが得られない懸念が生じる。

【0010】また、分散剤に用いられるビニルアルコール系重合体(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、エチレンと共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。また、分散剤に用いられるビニルアルコール系重合体(B)も、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合することができる。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリ

ルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、カルボキシル基を有するエチレン性単量体と共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0011】本発明の水性エマルジョンの分散剤として用いる分子内に α -オレフィン単位を1~20モル%含有し、けん化度95モル%以上のビニルアルコール系重合体のけん化度は、95.0モル%以上であることが必要であり、より好ましくは96.0モル%以上、さらに好ましくは97.0モル%以上である。けん化度が95.0モル%未満の場合には、耐水性に優れた水性エマルジョン組成物が得られない。また、分散剤として用いるカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体のけん化度は、70モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは85モル%以上である。上記両ビニルアルコール系重合体の重合度は、100~8000の範囲が好ましく、300~3000がより好ましい。重合度が100未満の場合には、PVA保護コロイドとしての特徴が発揮されず、8000を超える場合には、該PVA系重合体の工業的な製造に問題がある。

【0012】本発明の水性エマルジョン組成物を構成する水性エマルジョンにおける分散質を構成するエチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリ

ルアミド系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他 N -ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。上記エチレン性不飽和単量体の中でも、ビニルエステル系単量体、エチレンとビニルエステル系単量体との併用が好適である。

【0013】本発明の水性エマルジョン組成物を構成する水性エマルジョンは、前述した炭素数四以下の α -オレフィン単位を有するビニルアルコール系重合体（以後 α -オレフィン変性PVAと略記することがある）およびカルボキシル基を含有するビニルアルコール系重合体（以後カルボキシル基変性PVAと略記することがある）の水溶液を分散剤に用いて、従来公知の重合開始剤の存在下に、上記エチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体を一時又は連続的に添加して、該エチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体を乳化重合することにより得られる。また、エチレン性不飽和単量体を、予め α -オレフィン変性PVAおよびカルボキシル基変性PVA水溶液を用いて乳化したものを、連続的に重合反応系に添加する乳化重合法も採用できる。該 α -オレフィン変性PVAおよびカルボキシル基変性PVAの使用量については特に制限はないが、エチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の重合体100重量部に対して好ましくは1~30重量部、より好ましくは2~20重量部の範囲である。該使用量が1重量部未満および30重量部を越える場合には、重合安定性が低下したり、初期接着力や耐水接着力が低下することがある。また、 α -オレフィン変性PVA（A）およびカルボキシル基変性PVA（B）の使用割合についても特に制限はないが、通常重量比で（A）／（B）＝99／1~30／70、好ましくは98／2~50／50、より好ましくは97／3~70／30の割合で用いられる。本発明に用いる水性エマルジョンは、上記の方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。なお、本発明に用いる水性エマルジョンにおける分散剤としては、前述のエチレン変性PVA系重合体および α -オレフィン変性PVAが用いられるが、必要に応じて、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤や、PVA系重合体、ヒドロキシエチルセルロースなどを併用することもできる。

【0014】本発明の水性エマルジョン組成物を構成する耐水化剤のうち、エポキシ化合物としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジβメチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテ

ル、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、クロル化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、エポキシウレタン樹脂等のグリシジルエーテル型； P -オキシ安息香酸グリシジルエーテル・エステル等のグリシジルエーテル・エステル型；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、アクリル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル型；グリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルアミノフェノール等のグリシジルアミン型；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂；3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチル-3,4エポキシ-6メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシシクロヘキサン）カルボキシレート、ビス（3,4-エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチル）アジベート、ビニルシクロヘキセンジエポキシサイド、ジシクロペンタジエンオキサイド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、リモネンジオキサイド等の脂環族エポキシ樹脂、ポリアミドエポキソヒドリン等が挙げられる。

【0015】アミノ基含有水性樹脂としては、（1）ビニルアミン系重合体、（2）アリルアミン系重合体、（3）アミノ基含有アクリル系エマルジョンまたはアミノ基含有水性アクリル系樹脂等が挙げられる。

【0016】（1）ビニルアミン系重合体は、 N -ビニルアミド系単量体を重合し、加水分解して得たものであれば特に制限はない。 N -ビニルアミド系単量体としては N -ビニルホルムアミド、 N -ビニルアセトアミド、 N -メチル- N -ビニルホルムアミド、 N -メチル- N -ビニルアセトアミドが挙げられる。また、ビニルアミン系重合体の特徴に影響しない範囲で、 N -ビニルアミド系単量体に加え、 N -ビニルアミド以外のエチレン性不飽和モノマーを共重合しても構わない。

【0017】ビニルアミン系重合体は、 N -ビニルアミド重合体を加水分解して得られる。 N -ビニルアミド重合体を製造するには、 N -ビニルアミドが溶解し、かつ、その重合体は溶解しない（析出する）有機溶媒中でラジカル重合開始剤を用いて重合する沈澱重合法が特に好適である。この際使用できる有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、メチルピロリドン等、

N-ビニルアミドを溶解し、N-ビニルアミド重合体を溶解しない有機溶媒であればあらゆる溶媒が使用可能である。また、これらの有機溶媒は分子量の調節等必要に応じて混合して使用することも可能であり、水、メタノール、エタノール等のN-ビニルアミド重合体を溶解する溶媒を少量（例えば10重量%未満）混合して使用することも可能である。重合する際のN-ビニルアミド濃度は通常1~40重量%、好ましくは5~20重量%である。

【0018】ラジカル重合開始剤としては該有機溶媒に溶解するものであればいかなる化合物でもよく、一例を挙げればアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)の様なものがある。重合開始剤の添加量は、N-ビニルアミドに対して0.01~10重量%、好ましくは、0.05~5重量%である。さらに、目的とする適度な粘度のものを得るために、ブチルメルカプタン、ドデカンチオール、プロモトリクロロメタン、イソプロパノール、チオグリコール酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート等の連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤の添加量としては、N-ビニルアミドに対して0.001~10重量%、好ましくは、0.01~5重量%であり、10重量%以上添加してもそれ以上の連鎖移動効果は得られない。また、重合温度としては、30℃以上から使用する有機溶媒の沸点の範囲で適宜選択される。重合温度が低すぎると重合終了までに長時間を有し、また、重合体の収率の低下の原因となることがあるため好ましくなく、好ましくは40℃以上、特に好ましくは有機溶媒の沸点付近の温度である。また、必要に応じて有機溶媒中の溶存酸素を脱気してから重合を行うこともできるし、有機溶媒の沸点付近で重合を行う場合には特に脱気せず重合を行うこともできる。

【0019】N-ビニルアミド系重合体の加水分解は、塩基性触媒または酸触媒を用いて行うことができる。すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート等の塩基性触媒、あるいはp-トルエンスルホン酸等の酸性触媒を用いて、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコールあるいはグリコールを溶媒に用いて、加水分解反応が行われる。また、N-ビニルアミド重合体や触媒の溶解性を向上するために、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコ

ールジメチルエーテル、トルエン、アセトン、水等の溶媒が適宜混合して使用される。加水分解反応の条件は、通常、触媒濃度/N-ビニルアミド単量体単位濃度=0.01~2.0(モル比)、反応温度0~180℃、反応時間0.1~20時間の範囲である。

【0020】N-ビニルアミド系重合体の加水分解度は、0.5モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましく、3モル%以上がさらに好ましい。加水分解度が0.5モル%未満の場合には、得られるビニルアミン系重合体のアミン含有量が少ないために、ポリウレタンブレポリマーとの反応性が乏しくなる場合がある。加水分解度の上限はとくに制限はないが、100%以下、さらには95%以下が好適である。

【0021】(2)アリルアミン系重合体としては

- (a) モノまたはジアリルアミン誘導体の単独重合体；
- (b) 2種以上のモノまたはジアリルアミン誘導体の共重合体が挙げられる。

【0022】前記(a)のモノまたはジアリルアミン誘導体の単独重合体としては、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ(N-ベンジルジアリルアミン)、ポリ(N-アルキルアリルアミン)またはポリ(N-アルキルジアリルアミン)を例示できる。ただし、ポリ(N-アルキルアリルアミン)またはポリ(N-アルキルジアリルアミン)のアルキル基は、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル基が好ましい。

【0023】前記(b)の2種以上のモノまたはジアリルアミン誘導体の共重合体としては、モノアリルアミンとジアリルアミンとの共重合体、モノアリルアミンとN-アルキルアリルアミンとの共重合体、モノアリルアミンとN-アルキルジアリルアミンとの共重合体、ジアリルアミンとN-アルキルジアリルアミンとの共重合体、N-アルキルアリルアミンとN-アルキルジアリルアミンとの共重合体、2種以上のN-アルキルアリルアミンとの共重合体、2種以上のN-アルキルジアリルアミンとの共重合体を例示できる。ただし、上記共重合体中の「アルキル」とは、広義に解するものとし、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの鎖状アルキル基、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ベンジルなどのアルキル基、さらに水酸基、シアノ基などの官能基を有するアルキル基を含むものとする。

【0024】(3)のうち、活性水素を有するアミノ基含有アクリル系エマルジョンとしては、カルボキシル基を含有するアクリル系エマルジョンをアルキレンイミンによって変性した活性水素を有するアミノ基含有エマルジョンが例示される。上記カルボキシル基を含有するアクリル系エマルジョンとは、(メタ)アクリル酸、ケイ

皮酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸；またはそのモノエステル類等のカルボキシル基含有不飽和単量体の群から選ばれる1種または2種以上の単量体と、カルボキシル基含有不飽和単量体と共重合可能な単量体、たとえば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルエチルアミノ(メタ)アクリレート、スチレン等の群から選ばれる1種または2種以上の単量体を、一般に知られている方法、たとえば、過硫酸カリウムをはじめとする重合開始剤の存在下、アニオン系、ノニオン系等の界面活性剤をはじめとする乳化剤を用いるか、あるいはビニルアルコール系重合体を保護コロイドとして、水中にて乳化重合して得られる共重合物である。カルボキシル基の量としては単量体として2重量%以上必要であり、好ましくは、2.5~30重量%である。また、これらカルボキシル基を含有するエマルジョンは前述の乳化重合時において、あらかじめジビニルベンゼンをはじめとする一分子内に二個以上の共重合可能な不飽和基を有する単量体等でエマルジョン内部を架橋したもの、t-ブチルデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて重合度を制御したもの、または二種以上の単量体を順次重合させることにより得られる多層構造(コア・シェル型)エマルジョン、さらにパワーフィード等公知の方法により乳化重合されたものでもよい。

【0025】(3)のうち、活性水素を有するアミノ基含有水性アクリル系樹脂としては、カルボキシル基を含有する水性アクリル系樹脂をアルキレンイミンによって変性した活性水素を有するアミノ基含有水性アクリル系樹脂である。カルボキシル基を含有する水性アクリル系樹脂とは、カルボキシル基を含有するエマルジョンについて記載したカルボキシル基含有不飽和単量体の一種または二種以上と、カルボキシル基含有不飽和単量体と共重合可能な前項記載の単量体の群から選ばれる一種または二種以上の単量体を溶液重合することにより得られる水性樹脂であり、ここで水性樹脂とは溶液重合によって得られる水溶性または水分散性共重合物、またはその共重合物に塩基性物質、たとえば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等

の塩基性物質にて中和して得られる水溶性または水分散性樹脂である。

【0026】上記アルキレンイミンによって変性された活性水素を有するアミノ基含有アクリル系エマルジョン、水性アクリル系樹脂は、上記カルボキシル基を含有するアクリル系エマルジョンまたは水性アクリル系樹脂をアルキレンイミンによって変性して合成できるものであり、アルキレンイミンとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン及びブチレンイミン等が使用できる。また、N-(2-アミノエチル)アジリジン、N-(2-アミノエチル)プロピレンイミン等のN-(2-アミノアルキル)置換アルキレンイミンも同様に使用できる。アルキレンイミンによる変性量としては、カルボキシル基を含有するアクリル系エマルジョンまたは水性アクリル系樹脂のカルボキシル基に対して、0.2~5モル当量の範囲であれば良く、好ましくは0.5~4モル当量である。これらカルボキシル基を含有するアクリル系エマルジョンまたは水性アクリル系樹脂をアルキレンイミンによって変性されたものである活性水素を有するアミノ基含有アクリル系エマルジョンまたは水性アクリル系樹脂は単独もしくは二種以上の混合物として使用される。

【0027】本発明に用いられる耐水化剤のうち、アルミニウム化合物としては特に制限はないが、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよびその水和物、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)などが好ましく用いられる。

【0028】本発明に用いられる耐水化剤のうち、チタン化合物としては特に制限はないが、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレ

ト、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等をあげることができ、市販品としては、ブレンアクトシリーズ（味の素株製）、チタコートシリーズ（日本曹達株製）、オルガチックスシリーズ（松本製薬工業株製）などが挙げられる。

【0029】本発明の水性エマルジョン組成物において、水性エマルジョン／耐水化剤の重量配合比率（固形分重量比）は99.9/0.1～50/50であり、好ましくは99.8/0.2～70/30である。この配合比率が99.9/0.1を超える場合には耐水化効果が低く、50/50未満の場合には水性エマルジョン組成物の粘度安定性が低下する場合がある。

【0030】本発明の水性エマルジョン組成物は、必要に応じて、その乾燥性、セツト性、粘度、造膜性などを調製するために、トルエン、パークレン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどの各種有機溶剤、でんぶん、変性でんぶん、酸化でんぶん、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、無水マレイン酸／イソブテン共重合体、無水マレイン酸／スチレン共重合体、無水マレイン酸／メチルビニルエーテル共重合体、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子や尿素／ホルマリン樹脂、尿素／メラミン／ホルマリン樹脂、フェノール／ホルマリン樹脂などの熱硬化性樹脂、さらに、クレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、木粉などの充填剤、小麦粉などの増量剤、酸化チタンなどの顔料あるいはその他、消泡剤、分散剤、凍結防止剤、防腐剤、防錆剤などの各種添加剤を含有するものでも良い。本発明の水性エマルジョン組成物は、耐水性が高いという特徴を生かして、木工用接着剤、紙加工用接着剤、塗料、繊維処理剤等の各種用途において用いられる。

【0031】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「％」は、特に断らない限り重量基準を意味する。

【0032】製造例1（ビニルアミン系重合体の製造例）

N-ビニルアセトアミド100部を、酢酸エチル900部に溶かし、これを沸騰させ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.002部を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したN-ビニルアミド重合体が酢酸エチル中に析出してくるので、そのまま3時間保持した。放冷後重合体を吸引濾過し、50℃、24時間真空乾燥して解砕することにより微粉末状のN-ビニルアセトアミド重合体98部を得た。

【0033】このN-ビニルアセトアミド重合体10部をメタノール50部に溶解し、60℃に昇温した。この

溶液に、水酸化ナトリウム10％メタノール溶液20部を加え、2時間攪拌し加水分解を行った。得られたビニルアミン系重合体（ポリアミン-1）の加水分解度を伝導度滴定により測定したところ、83モル％であった。

【0034】製造例2（アミノ基含有アクリル系エマルジョンの製造例）

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを備えた容量2リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水780部とアニオン系界面活性剤（25％水溶液）75部を仕込んだ後、窒素バブリングしつつ、68℃に昇温した。アクリル酸90部、メタクリル酸メチル100部及びアクリル酸ブチル200部、スチレン350部からなる重合性単量体混合物を80部フラスコ内に添加し30分間攪拌を行った後、2重量％の過酸化水素水8部と2重量％L-アスコルビン酸水溶液8部を添加し重合を開始した。重合開始15分後から残りの重合性単量体混合物を90分間にわたって均一に滴下した。この間2重量％の過酸化水素水8部と2重量％L-アスコルビン酸水溶液70部を10分毎に重合性単量体混合物の滴下終了まで分割してフラスコ内に滴下した。滴下終了後、1時間熟成を行い冷却し、不揮発分45重量％のエマルジョンを得た。次にエマルジョン150重量部に17重量％エチレンイミン水溶液32部を攪拌下に添加して、50℃で2時間反応を行い、アミノ基0.188モル/100gエマルジョン固形分重量、不揮発分41重量％のアミノ基含有アクリル系エマルジョン（ポリアミン-2）を得た。

【0035】水性エマルジョン製造例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水260g、PVA-1（重合度1000、けん化度99.0％、エチレン変性量7.0mol%）30gおよびPVA-2（重合度1700、けん化度89.0％、無水マレイン酸共重合変性量1.0mol%）7gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら酢酸ビニル37gを仕込み、60℃に昇温した後、過酸化水素／酒石酸のレドックス開始剤系の存在下で重合を開始した。重合開始15分後から酢酸ビニル333gを3時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度48.3％のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの100重量部に対してジブチルフタレート5部を添加混合した（Em-1）。

【0036】水性エマルジョン製造例2

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水260g、PVA-3（重合度1700、けん化度98.0％、エチレン変性量4.0mol%）30gおよびPVA-4（重合度1700、けん化度97.0％、無水マレイン酸共重合変性量1.0mol%）7gを仕込み95℃で完

全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら酢酸ビニル37gを仕込み、60℃に昇温した後、過酸化水素／酒石酸のレドックス開始剤系の存在下で重合を開始した。重合開始15分後から酢酸ビニル333gを3時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度48.4%のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの100重量部に対してジブチルフタレート5部を添加混合した(Em-2)。

【0037】水性エマルジョン製造例3

水性エマルジョン製造例1において用いたPVA-1、PVA-2を用いる代わりにPVA-5(クラレ製PVA-217;重合度1700、けん化度88.0モル%)を用いた以外は水性エマルジョン製造例1と同様にして、水性エマルジョン(Em-3)を得た。

【0038】水性エマルジョン製造例4

水性エマルジョン製造例1において用いたPVA-1、PVA-2を用いる代わりにPVA-1のみを用いた以外は水性エマルジョン製造例1と同様にして、水性エマルジョン(Em-4)を得た。

【0039】水性エマルジョン製造例5

水性エマルジョン製造例1において用いたPVA-1、PVA-2を用いる代わりにPVA-2のみを用いた以外は水性エマルジョン製造例1と同様にして、水性エマルジョン(Em-5)を得た。

【0040】実施例1

水性エマルジョン製造例1で得られたEm-1 100重量部に対して、製造例1で得られたポリアミン-1を5重量部配合して水性エマルジョン組成物を調整した。得られた水性エマルジョン組成物の皮膜耐水性、耐水接着性および粘度安定性を下記の要領で評価した。結果を表1に示す。

【0041】(エマルジョンの評価)

(1) 皮膜の耐水性

得られた水性エマルジョンを20℃65%RH下で、PET上に流延し、7日間乾燥させて500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料として20℃水に24時間浸漬した場合の、皮膜の吸水率、溶出率を求めた。

(2) 耐水接着性

得られた水性エマルジョンをツガ材(桎目)に150g/m²塗布し、はりあわせて7kg/m²の荷重で16時間圧縮した。その後、解圧し、20℃65%RH下で5日間養生した後、60℃の温水に3時間浸漬し、ぬれたままの状態で圧縮せん断強度を測定した。

(3) 粘度安定性

エマルジョンを5℃および50℃に放置した場合の30日後の粘度変化を観察した。

【0042】実施例2

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わり

に製造例2で得られたポリアミン-2を5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0043】実施例3

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりにボリアリルアミン(日東紡績株式会社製、分子量10000)を5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0044】実施例4

10 ポリアミン-1を0.5部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0045】実施例5

ポリアミン-1を30部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0046】比較例1

実施例1において用いたポリアミン-1を用いない以外は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0047】実施例6

20 実施例1において用いた水性エマルジョン製造例1で得られたEm-1を用いる代わりに水性エマルジョン製造例2で得られたEm-2を用いた他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0048】比較例2

実施例6において用いたポリアミン-1を用いない以外は実施例6と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0049】比較例3

30 実施例1において用いた水性エマルジョン製造例1で得られたEm-1を用いる代わりに水性エマルジョン製造例3で得られたEm-3を用いた他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0050】実施例7

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりにエチレングリコールジグリシジルエーテルを5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0051】実施例8

40 実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりにポリアミドエピクロルヒドリン(日本PMC製;WS-525)を5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0052】実施例9

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりに塩化アルミニウムを5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0053】実施例10

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりに硝酸アルミニウム七水和物を5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

す。

【0054】実施例11

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりに硫酸バンドを5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0055】実施例12

実施例1において用いたポリアミン-1を用いる代わりに乳酸チタン（松本製薬工業社製「オルガチックスTA-10」）を5重量部用いる他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0056】比較例4

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水100部、アセトアセチル基変性PVA(重合度1030、けん化度98.5%、アセトアセチル基変性量5.0mol%)のビニルアルコール系重合体5部を仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、140rpmで攪拌しながら酢酸ビニル10部を仕込み、60℃に昇温した後、過酸化水素/酒石酸のレッドックス開始剤系の存在下で重合を開始した。重合開始15分後から酢酸ビニル90部を3時間にわたって連続的*

*に添加し、重合を完結させた。固形分濃度55%のポリ酢酸ビニルエマルジョンが得られた。このエマルジョンの100重量部に対してジブチルフタレート5部を添加混合した(E_m-6)。得られた「E_m-6」100重量部に対して、40%グリオキザール水溶液を5重量部配合して水性エマルジョン組成物を調整した。得られた水性エマルジョン組成物の皮膜耐水性、耐水接着力および粘度安定性を実施例1と同様の要領で評価した。結果を併せて表1に示す。

10 【0057】比較例5

実施例1において用いた水性エマルジョン製造例1で得られたE_m-1を用いる代わりに水性エマルジョン製造例4で得られたE_m-4を用いた他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

【0058】比較例6

実施例1において用いた水性エマルジョン製造例1で得られたE_m-1を用いる代わりに水性エマルジョン製造例5で得られたE_m-5を用いた他は実施例1と同様にして試験を行った。結果を併せて表1に示す。

20 【0059】

【表1】

| | 水性エマルジョン部 | 耐水化剤部 | 皮膜の耐水性 | | 耐水接着力(kg/cm ²) | 粘度安定性 | |
|-------|-----------------------|---------|--------|--------|----------------------------|---------|---------|
| | | | 吸水率(%) | 析出率(%) | | 5℃ | 50℃ |
| 実施例1 | E _m -1 100 | (1) 5 | 30.3 | 5.3 | 1.9 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例2 | E _m -1 100 | (2) 5 | 29.6 | 5.2 | 2.0 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例3 | E _m -1 100 | (3) 5 | 29.1 | 5.2 | 2.0 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例4 | E _m -1 100 | (1) 0.5 | 33.0 | 6.6 | 1.8 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例5 | E _m -1 100 | (1) 30 | 29.6 | 5.7 | 1.9 | 変化なし | 変化なし |
| 比較例1 | E _m -1 100 | なし | 36.2 | 8.3 | 2 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例6 | E _m -2 100 | (1) 5 | 35.6 | 7.1 | 1.2 | 変化なし | 変化なし |
| 比較例2 | E _m -2 100 | なし | 38.6 | 9.2 | 0 | 変化なし | 変化なし |
| 比較例3 | E _m -3 100 | (1) 5 | 38.7 | 8.4 | 0 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例7 | E _m -1 100 | (4) 5 | 25.0 | 2.8 | 1.8 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例8 | E _m -1 100 | (5) 5 | 26.7 | 5.4 | 1.9 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例9 | E _m -1 100 | (6) 5 | 25.3 | 5.3 | 2.1 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例10 | E _m -1 100 | (7) 5 | 24.7 | 5.2 | 2.3 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例11 | E _m -1 100 | (8) 5 | 27.7 | 5.8 | 1.8 | 変化なし | 変化なし |
| 実施例12 | E _m -1 100 | (9) 5 | 28.9 | 5.9 | 1.8 | 変化なし | 変化なし |
| 比較例4 | E _m -6 100 | (10) 5 | 29.7 | 6.2 | 1.5 | 増粘(#28) | ゲル化 |
| 比較例5 | E _m -4 100 | (1) 5 | 32.1 | 7.3 | 1.0 | 変化なし | 増粘(#28) |
| 比較例6 | E _m -5 100 | (1) 5 | 45.0 | 9.2 | 5 | 変化なし | 変化なし |

【0060】E_m-1：ポリ酢酸ビニルエマルジョン（PVA-1(重合度1000、けん化度99.0mol%、エチレン変性量7.0mol%)および

びPVA-2(重合度1700、けん化度89.0mol%、無水マレイン酸共重合変性量1.0mol%)使用、固形分濃度48.3%)

Em-2: ポリ酢酸ビニルエマルジョン { PVA-3(重合度1700, けん化度98.0mol%, エチレン変性量4.0mol%)およびPVA-4(重合度1700, けん化度97.0mol%, 無水マレイン酸共重合変性量1.0mol%)使用、固形分濃度48.4%}

Em-3: ポリ酢酸ビニルエマルジョン { PVA-5(ケラレ製PVA-217; 重合度1700, けん化度88.0mol%)使用、固形分濃度48.5%}

Em-4: ポリ酢酸ビニルエマルジョン { PVA-1(重合度1000, けん化度99.0mol%, エチレン変性量7.0mol%)使用、固形分濃度48.2%}

Em-5: ポリ酢酸ビニルエマルジョン { PVA-2(重合度1700, けん化度89.0mol%, 無水マレイン酸共重合変性量1.0mol%)使用、固形分濃度48.4%}

Em-6: 変性ポリ酢酸ビニルエマルジョン { アセチル基変性PV *

* A; 重合度1030, けん化度98.5mol%, アセチル基変性量5.0mol%使用、固形分濃度55%}

耐水化剤; (1)ポリアミン-1、(2)ポリアミン-2、(3)ポリアリルアミン、エチレングリコールグリシルエーテル、(5)ホリアミドエビクロヒドリン(日本PMC製; WS-525)(6)塩化アルミニウム、(7)硝酸アルミニウム七水和物、(8)硫酸バント、(9)乳酸チタン(「オルガチックスTA-10」; 松本製薬工業株製)、(10)40%グリオキザール水溶液【0061】

10 【発明の効果】本発明の水性エマルジョン組成物は、放置粘度安定性に優れる上、耐水性、耐水接着性に優れており、木工用接着剤、合板用接着剤、紙加工剤、塗料、繊維加工剤などに幅広く好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A

101/02

101/02

101/14

101/14

// C 0 9 D 157/00

C 0 9 D 157/00

C 0 9 J 157/00

C 0 9 J 157/00

D 0 6 M 15/333

D 0 6 M 15/333

F ターム(参考) 4J002 AA073 AC051 AC061 AC091
BB021 BB111 BB161 BC031
BC091 BC121 BD041 BD101
BD131 BD141 BE012 BE032
BF011 BF021 BG011 BG021
BG071 BG073 BG131 BJ001
BJ003 CD012 CD022 CD042
CD052 CD062 CD072 CD082
CD092 CD102 CD122 CD133
CD143 CD163 CD183 DD076
DF036 DG046 EC076 EE046
EG046 EZ006 FD203 FD206
FD312 GH01 GJ01 GK02
GK04
4J038 CA021 CA081 CB031 CB091
CC011 CC091 CD041 CD081
CD101 CD111 CE022 CE032
CF011 CG011 CG141 CG171
CH031 CH041 CH051 CH191
CH261 DB022 DB092 DB132
DB152 DB202 DB242 DB262
GA02 GA06 GA08 GA09 GA10
GA12 GA13 GA16 HA126
HA156 HA336 HA376 JA23
JA32 JA47 JC13 JC22 JC24
KA07 MA08 MA10 NA04 NA12
NA26
4J040 CA031 CA161 DA031 DA091
DA141 DB041 DB081 DB091
DC011 DC091 DD012 DD032
DE011 DF011 DF041 DF051
DF061 DF091 DH002 DH012
DH031 EC022 EC092 EC122
EC152 EC212 EC242 EC262
GA03 GA07 GA08 GA12 GA13
GA17 GA22 GA25 HA096
HA126 HA226 HA256 HB07
HB22 HC01 HD13 HD23 HD24
JA03 LA05 LA07 MA08 MA09
MB10 MB12
4L033 AC03 AC11 CA19 CA28 CA57

THIS PAGE BLANK (USPTO)